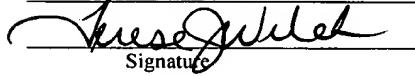


jc996 U.S. PRO  
09/974628  
10/10/01

**CERTIFICATE OF EXPRESS MAIL**

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage, as EXPRESS MAIL in an envelope addressed to: Box Patent Applications, Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231 on OCTOBER 10, 2001.

TERESE J. WELCH

  
Signature

+2  
7-14-03

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN THE APPLICATION OF

YOKOYAMA, ET AL.

DOCKET NO.: KANSAI-18

SERIAL NO.: UNKNOWN

EXAMINER: UNKNOWN

FILED: OCTOBER 10, 2001

ART UNIT: UNKNOWN

TITLE: ANIONIC ELECTRODEPOSITION COATING COMPOSITION

WILMINGTON, DE

DATE: OCTOBER 10, 2001

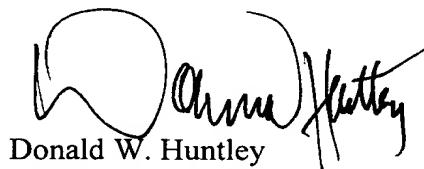
**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

Box Patent Applications  
Asst. Commissioner for Patent  
Washington, DC 20231

Sir:

A certified copy of Japanese Application No. 2000-309977 is submitted herewith in support of applicants' priority claim under 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,



Donald W. Huntley  
Attorney for Applicants  
Registration No. 24,673  
Telephone: 302-426-0610

tjw  
Enclosure

L:\clients\Kansai\Kansai-18\documents\Submission of Priority Documents.doc

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JC996 U.S. PTO  
09/974628  
10/10/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年10月11日

出願番号

Application Number:

特願2000-309977

出願人

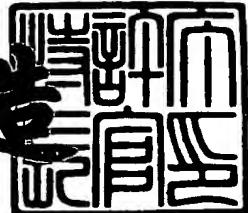
Applicant(s):

関西ペイント株式会社

2001年 8月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3068977

【書類名】 特許願

【整理番号】 10258

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント  
株式会社内

【氏名】 横山 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント  
株式会社内

【氏名】 神門 孝司

【特許出願人】

【識別番号】 000001409

【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【代表者】 白岩 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000550

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アニオン型艶消し電着塗料組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性、もしくは水分散型のアクリル樹脂(I)、水及び乳化剤の存在下で、重合性不飽和单量体を用いて多段階で乳化重合して製造される乳化重合体であって、該重合性不飽和单量体としてアルコキシシリル基含有不飽和单量体を多段で使用される全单量体重量に対して10~40重量%の割合で含むアルコキシシリル基含有乳化重合体(II)、及び架橋剤(III)を配合してなる塗料組成物であって、該アクリル樹脂(I)、アルコキシシリル基含有乳化重合体(II)、及び架橋剤(III)の配合割合がこれらの樹脂固形分の合計に対して(I)が20~60重量%、(II)が5~40重量%、(III)が20~60重量%であることを特徴とするアニオン型艶消し電着塗料組成物。

【請求項2】 アクリル樹脂(I)の酸価が15~150mgKOH/gである請求項1に記載のアニオン型艶消し電着塗料組成物。

【請求項3】 アクリル樹脂(I)の水酸基価が5~150mgKOH/gである請求項1又は2に記載のアニオン型艶消し電着塗料組成物。

【請求項4】 アルコキシシリル基含有乳化重合体(II)が、多段のうち最後の段で使用される全单量体重量に対しアルコキシシリル基含有不飽和单量体を20~60重量%含むものである請求項1ないし3のいずれか1項に記載のアニオン型艶消し電着塗料組成物。

【請求項5】 アルコキシシリル基含有乳化重合体(II)が、多段のうち最初の段で使用される全单量体重量に対し架橋性不飽和单量体を5~40重量%含むものである請求項1ないし4のいずれか1項に記載のアニオン型艶消し電着塗料組成物。

【請求項6】 架橋剤(III)が、メラミン樹脂及び/又はブロックイソシアネートである請求項1ないし5のいずれか1項に記載のアニオン型艶消し電着塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は良好な艶消し効果を有し、貯蔵安定性が良好で且つ素地との密着性や硬度に優れた塗膜を形成するアニオン型艶消し電着塗料組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術及びその課題】

現在、アルミサッシ等の被塗物にはワンコートで仕上がり性の良いアニオン型艶消し電着塗料が塗装されている。

## 【0003】

このようなアニオン型艶消し電着塗料組成物として例えば、特公昭62-24519号公報には、アルコキシシリル基を含有するビニル系共重合体を基体樹脂とし、アミノ樹脂を硬化剤として用いる方法が開示されている。この方法では、基体樹脂として用いるアクリル共重合体が側鎖にアルコキシシリル基を有しているため、このものがアクリル共重合体の水溶化（又は水分散化）の際に徐々に加水分解してシラノール（Si-OH）を生成し、また該シラノール同士の縮合によりシロキサン結合を生成して粒子内ゲル構成を有する微細なディスページョン粒子を形成する。この結果、このものをアニオン電着塗装すると微細な粗面を有する塗膜を形成し、これを焼き付け硬化しても塗膜は完全に溶融フローすることなく粗面を維持し、良好な艶消し塗膜を形成するので、当該技術分野では広く用いられている。

## 【0004】

しかしながらこの塗料組成物では、塗装条件により得られた塗膜の艶が変動し、艶消し度のコントロールが困難である上、アルコキシシリル基を有するアクリル共重合体の貯蔵安定性が不十分という問題があった。

## 【0005】

一方で、特開平3-139574号公報、特開平5-263296号公報等にはアクリル共重合体と架橋性樹脂粒子からなる塗料組成物が提案されている。この手法ではアクリル共重合体と架橋性樹脂粒子との組み合わせにより所望の艶消し度と電着塗膜の物性をコントロールすることが可能であるが、仕上がりを低光沢とする場合、多量の架橋性樹脂粒子を添加する必要があり、密着性、硬度等の

塗膜性能が不十分になるという問題があった。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題を解決すべく銳意研究した結果、特定のアクリル樹脂と多段重合によるアルコキシリル基含有乳化重合体、および架橋剤を主成分とする塗料組成物を用いることにより、上記問題を解決することを見出し、本発明を完成した。即ち本発明は、

1. 水溶性、もしくは水分散型のアクリル樹脂（I）、水及び乳化剤の存在下で、重合性不飽和单量体を用いて多段階で乳化重合して製造される乳化重合体であって、該重合性不飽和单量体としてアルコキシリル基含有不飽和单量体を多段で使用される全单量体重量に対して10～40重量%の割合で含むアルコキシリル基含有乳化重合体（II）、及び架橋剤（III）を配合してなる塗料組成物であって、該アクリル樹脂（I）、アルコキシリル基含有乳化重合体（II）、及び架橋剤（III）の配合割合がこれらの樹脂固形分の合計に対して（I）が20～60重量%、（II）が5～40重量%、（III）が20～60重量%であることを特徴とするアニオン型艶消し電着塗料組成物、
2. アクリル樹脂（I）の酸価が15～150mgKOH/gである1項に記載のアニオン型艶消し電着塗料組成物、
3. アクリル樹脂（I）の水酸基価が5～150mgKOH/gである1項又は2項に記載のアニオン型艶消し電着塗料組成物、
4. アルコキシリル基含有乳化重合体（II）が、多段のうち最後の段で使用される全单量体重量に対しアルコキシリル基含有不飽和单量体を20～60重量%含むものである1項ないし3項のいずれか1項に記載のアニオン型艶消し電着塗料組成物、
5. アルコキシリル基含有乳化重合体（II）が、多段のうち最初の段で使用される全单量体重量に対し架橋性不飽和单量体を5～40重量%含むものである1項ないし4項のいずれか1項に記載のアニオン型艶消し電着塗料組成物、
6. 架橋剤（III）が、メラミン樹脂及び／又はブロックイソシアネートである1項ないし5項のいずれか1項に記載のアニオン型艶消し電着塗料組成物、

に関する。

## 【0007】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

## 【0008】

本発明におけるアニオン型艶消し電着塗料組成物は、アクリル樹脂（I）、アルコキシシリル基含有乳化重合体（II）、及び架橋剤（III）を主成分として含むものである。

## 【0009】

アクリル樹脂（I）

本発明におけるアクリル樹脂（I）は、水溶性または水分散型のアクリル樹脂であり、酸価が $15\sim150\text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは $20\sim70\text{ mg KOH/g}$ 、水酸基価が $5\sim150\text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは $30\sim100\text{ mg KOH/g}$ のものが好適に使用できる。酸価が $15\text{ mg KOH/g}$ 未満では、該樹脂（I）を水分散する際の水分散性が不十分であり、一方 $150\text{ mg KOH/g}$ を超えると、塗料組成物の貯蔵安定性が悪い上、塗膜にしたときの耐水性が不十分であり、好ましくない。水酸基価が $5\text{ mg KOH/g}$ 未満では硬化性が低下することから、塗膜硬度が不十分であり、一方 $150\text{ mg KOH/g}$ を超えると、後述の架橋剤（III）と反応しない水酸基が塗膜中に残るために、耐水性が不十分となり好ましくない。

## 【0010】

アクリル樹脂（I）としては通常、下記（1）～（3）の重合性不飽和单量体を溶媒中にてラジカル重合開始剤によりラジカル重合して得られるものが好適に使用できる。

## 【0011】

カルボキシル基含有不飽和单量体（1）；例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸等が挙げられる。この单量体の使用によりアクリル樹脂（I）にカルボキシル基が導入され、該樹脂（I）は中和によって水溶化、水分散することができる。これらは単独、

もしくは2種以上組み合わせて使用できる。

## 【0012】

水酸基含有不飽和单量体(2) ; 例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸のC2~C8のヒドロキシアルキルエステル、N-メチロールアクリルアミド等が挙げられ、これらは単独で、もしくは2種以上組み合わせて使用できる。この单量体の使用によりアクリル樹脂(I)に水酸基が導入され、後述の架橋剤(III)と反応するための架橋官能基を導入することができる。

## 【0013】

その他の不飽和单量体(3) ; 例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-、i-、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等のアクリル酸、又はメタクリル酸の炭素数1~24の脂肪族または脂環式アルキルエステル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族单量体、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドブチルエーテル等が挙げられ、これらは単独で、もしくは2種以上組み合わせて使用できる。

## 【0014】

また、後述するアルコキシリル基含有不飽和单量体も例示できるが、本発明においては貯蔵安定性の点から、これを共重合成分とは望ましくない。

## 【0015】

ラジカル重合時に使用する溶媒としては、該共重合体反応中にゲル化が生じないように、生成する共重合体を溶解し、かつ水と混和し得る溶媒を使用することが望ましい。かかる溶媒としては、例えば、セロソルブ系溶媒、カルビトール系溶媒、グライム系溶媒、セロソルブアセテート系溶媒、アルコール系溶媒などが使用できる。

## 【0016】

また、ラジカル重合開始剤としては、例えば、有機アゾ系化合物、パーオキサ

イド化合物、スルフィド類、スルфин類、ジアゾ化合物、ニトロソ化合物等をあげることができる。

#### 【0017】

上記のようにして得られたアクリル樹脂（I）は溶解性パラメーター（S P 値）が9.0～11.0、好ましくは9.1～9.7であることが好適である。S P 値が9.0未満では架橋剤（III）との相溶性が向上するために、艶消し効果が低下し、11.0を超えると架橋剤（III）との相溶性が著しく悪くなり、塗料貯蔵安定性が低下するために好ましくない。

#### 【0018】

また、アクリル樹脂（I）の重量平均分子量は10,000～100,000であることが好適である。重量平均分子量が10,000未満では、塗膜が高光沢になり艶消し効果が得られない上、耐候性、加工性等の性能が低下し、一方、100,000を超えると塗膜の平滑性が低下するので好ましくない。

#### 【0019】

アクリル樹脂（I）は該樹脂中のカルボキシル基を中和剤により中和し、水溶化もしくは水分散される。該中和剤は、例えばモノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等の脂肪族アミン類、ピリジン、ピペリジン等の環状アミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノ（2-ヒドロキシプロピル）アミン、ジ（2-ヒドロキシプロピル）アミン、トリ（2-ヒドロキシプロピル）アミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール等のアルカノールアミン類、及びアンモニアが挙げられ、これらは単独または2種以上併用して用いても良い。

#### 【0020】

##### アルコキシリル基含有乳化重合体（II）

アルコキシリル基含有乳化重合体（II）は、水及び乳化剤の存在下で、アルコキシリル基含有不飽和单量体を含む重合性不飽和单量体を用いて、多段階で乳化重合して製造される乳化重合体である。具体的には、例えば2段階の重合の場合、まず、コア成分を形成する一段階目の重合性不飽和单量体混合物を乳化剤、及び水の存在下で、重合開始剤を使用して第一段階目の乳化重合を行い、該水

分散液中にシェル成分を形成する重合性不飽和单量体混合物と重合開始剤、必要に応じて、水及び乳化剤を加えたものを滴下して第2段階目の乳化重合を行い、コアーケル構造をもつ乳化重合体粒子水分散液として得られるものである。

## 【0021】

アルコキシシリル基含有不飽和单量体としては、例えばジビニルメトキシシラン、ジビニルジ- $\beta$ -メトキシエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス- $\beta$ -メトキシエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、これらを単独で使用してもよいし、2種以上組み合わせて使用してもよい。

## 【0022】

該アルコキシシリル基含有不飽和单量体は、多段で使用される全单量体重量に対して10~40重量%の割合で含むことが好適である。10重量%未満では艶消し効果が不十分であり、一方、40重量%を超えると、合成時の重合安定性が低下するために好ましくない。

## 【0023】

さらに、アルコキシシリル基含有不飽和单量体は多段のうち最後の段で使用される全单量体重量に対し20~60重量%含まれることが好適である。20重量%未満では塗膜にした際の艶消し効果が不十分であり、一方、60重量%を超えると、合成時の重合安定性が低下するために好ましくない。

## 【0024】

また、上記乳化重合体(II)の内部を架橋させて該乳化重合体(II)粒子の安定性を向上させ、且つ塗膜の艶消し効果をより向上させる目的で、架橋性不飽和单量体を多段のうち最初の段で使用される全单量体重量に対し5~40重量%、好ましくは10~30重量%含むことが好適である。5重量%未満では粒子の安定性向上効果、及び艶消し効果が不十分であり、40重量%を超えると合成時の重合安定性が低下するために好ましくない。

## 【0025】

架橋性不飽和单量体としては分子内に2個以上のラジカル重合可能な不飽和基

を有するものであるが、具体的には、アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトルペンタ（メタ）アクリレート、ヒドロキシイソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、グリセロールアリロキシジ（メタ）アクリレート、1, 1, 1-トリス（ヒドロキシメチル）エタンジ（メタ）アクリレート、1, 1, 1-トリス（ヒドロキシメチル）エタントリ（メタ）アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ペンタエリスリトルジアリルエーテル、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

## 【0026】

上記アルコキシリル基含有不飽和單量体、及び架橋性不飽和單量体以外の重合性不飽和單量体としては、前記アクリル樹脂（I）の説明で列記した重合性不飽和單量体（1）～（3）の例示から適宜選択して使用できる。

## 【0027】

特に重合性不飽和單量体として、該乳化重合体（II）に架橋性を付与し、該乳化重合体（II）粒子の安定性を向上させるために、前述の水酸基含有不飽和單量体（2）を使用することが好適である。その使用量は、乳化重合体（II）の水酸基価が樹脂固形分を基準として2～40mg KOH/gとなるように共重合することが好ましい。2mg KOH/g未満では架橋性、及び粒子の安定性が不十分であり、一方、40mg KOH/gを超えると合成時の重合安定性が低下するために好ましくない。

## 【0028】

上記乳化重合体（II）の製造に用いられる乳化剤としては、硫酸エステル基、スルホン酸基、リン酸基等のナトリウム塩かアンモニウム塩、また、これらを有する反応性乳化剤が使用でき、中でも艶消し効果が良好で、且つ塗膜性能が優れる点でアンモニウム塩の反応性乳化剤が好適に使用できる。乳化剤量としては該乳化重合体（II）の製造に多段で使用される全重合性不飽和单量体に対し0.5～5重量%であることが好適である。また、使用可能な重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、アソビスシアノ吉草酸、2、2'－アソビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、等の有機アゾ系化合物類、過酸化ベンゾイル、ジt-ブチルハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物類等が挙げられる。また、これらにレドックス開始剤を併用することも可能である。これら重合性開始剤は、該乳化重合体（II）の製造に多段で使用される全重合性不飽和单量体に対し0.1～1.0重量%使用することが好適である。

## 【0029】

架橋剤（III）

本発明における架橋剤（III）としては、上記アクリル樹脂（I）、及び上記乳化重合体（II）の水酸基と反応し架橋塗膜を得るために、メラミン樹脂及び／又はブロックイソシアネートが好適に使用できる。該架橋剤（III）としては、アクリル樹脂（I）とは、共通の有機溶剤の助けにより相溶するが、無溶剤下では、完全には相溶しないものが好ましい。

## 【0030】

上記した完全には相溶しないものとは、例えば次のように定義することができる。

## 【0031】

アクリル樹脂（I）と架橋剤（III）を40/60重量比に配合したものを、アクリル樹脂（I）のカルボキシル基に対して1.0当量のアミン化合物を配合したのち、水分散して固形分約20重量%の水分散液とする。これを透明なガラス板上に乾燥膜厚10ミクロンになるように塗装し、これを室温～100℃で溶

剤を揮発させた後、さらに150～200℃で約5～10分間乾燥する。この状態で目視により濁りを生じている場合はアクリル樹脂（I）に対して架橋剤（II）は完全には相溶しないということができる。

#### 【0032】

また、さらに定量的にいうならば、上記した塗膜において分光光度系を用いて波長4000オングストロームにおける光線透過率を測定し、この透過率が95%以下、特に50～90%の範囲になる場合は、アクリル樹脂（I）に対して架橋剤（III）は完全には相溶しないということができる。

#### 【0033】

メラミン樹脂としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール等の1種もしくは2種以上のアルコールで変性されたものを使用することができる。好ましくはC3以上、特にC4～18のアルコールで変性されたものが好ましい。そしてメラミン樹脂中にC3以上のアルコールで変性されたエーテル基がトリアジン環1核あたり平均して約2.0個以上、特に約2.0～5.0個含有することが好ましい。

#### 【0034】

ブロックイソシアネートに用いるイソシアネートとしては、例えば、イソホロジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族や脂環族のポリイソシアネート化合物にε-カプロラクトン等のラクトン類、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類やメチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム等のオキシム類でブロック化したものを使用することができる。

#### 【0035】

本発明において、アクリル樹脂（I）、アルコキシリル基含有乳化重合体（II）、及び架橋剤（III）の配合割合は、これらの樹脂固形分の合計に対して（I）が20～60重量%、好ましくは30～50重量%、（II）が5～40重量%、好ましくは10～20重量%、（III）が20～60重量%、好ましくは30～

50重量%であることが好適である。(I)が20重量%未満では塗膜の耐候性が不十分であり、60重量%を超えると、塗面平滑性が著しく低下する上、艶消し効果が不十分となり好ましくない。(II)が5重量%未満では艶消し効果が不十分であり、40重量%を超えると塗面平滑性が低下し好ましくない。(III)が20重量%未満では塗膜の硬化性、及び艶消し効果が不十分となり、60重量%を超えると艶消し効果、及び耐候性が不十分となるために好ましくない。

## 【0036】

本発明において塗料を製造するにあたっては、アクリル樹脂(I)を中和、水溶／水分散したのち、乳化重合体(II)、架橋剤(III)を混合するか、アクリル樹脂(I)と架橋剤(III)を配合した後、中和、水溶化／水分散し、乳化重合体(II)を混合する方法が挙げられる。また、本発明組成物には、硬化／解離触媒、顔料、充填剤、骨材、顔料分散剤、潤滑剤、消泡剤、可塑剤、有機溶剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、防錆剤等、それぞれの目的に応じて適宜選択し組み合わせて配合することができる。

## 【0037】

本発明のアニオン型艶消し電着塗料組成物はアルミニウム、アルミ合金、アルマイト、鉄鋼；亜鉛、スズ、クロム、アルミニウム等をメッキしたメッキ鋼板；あるいはクロム酸、リン酸で化成処理または陰極電解処理した鋼板等の金属素材に塗布できる。特に着色もしくは無着色陽極酸化アルミニウム材を使用するアルミニウム建材分野に適用することが望ましい。

## 【0038】

塗装方法としては、例えば、本発明塗料組成物をアニオン型電着塗料浴（例えば、固形分約5～20重量%、好ましくは約6～12重量%）とし、この浴中にアルミニウム材を浸漬した後、乾燥膜厚が約5～30μになるようにアニオン電着塗装を行い、ついで必要に応じて水洗（水道水、透過水等）後、焼き付け（例えば、約160～200℃で約20～40分間）することにより行うことができる。

## 【0039】

## 【発明の効果】

本発明のアニオン型艶消し電着塗料組成物によれば、貯蔵安定性が良好で且つ所望の光沢の艶消し塗膜が形成することができる。さらに、該塗膜は低光沢の仕上がりであっても、硬化性、素地との密着性等の塗膜性能に優れている。

## 【0040】

## 【実施例】

以下に、実施例、及び比較例によって、本発明を更に詳細に説明する。実施例中、「部」及び「%」は別記しない限り「重量部」及び「重量%」を示す。

## 【0041】

アクリル樹脂（I）の製造

## 製造例1

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器、及び滴下装置を備えた反応容器中にイソプロピルアルコール100部、n-ブチルアルコール150部、ブチルセロソルブ100部を仕込み、80℃に昇温し、

スチレン	50部
メチルメタクリレート	200部
n-ブチルアクリレート	100部
エチルアクリレート	50部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	70部
アクリル酸	30部
アゾビスジメチルバレオニトリル	1部

の混合物を3時間かけて滴下し、その後、アゾビスジメチルバレオニトリル3部を反応容器に入れ、80℃で3時間保持し、固体分59%のアクリル樹脂（A1）溶液を得た。得られたアクリル樹脂（A1）の酸価は46mgKOH/g、水酸基価は67mgKOH/g、SP値は9.49、重量平均分子量は約50,000であった。

## 【0042】

乳化重合体（II）の製造

## 製造例2

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器、及び滴下装置を備えた容量1

リットルの反応容器に脱イオン水29.8部を仕込み、90℃まで昇温した。その後、「VA-086」(注1)0.15部、脱イオン水9.85部からなる開始剤水溶液を反応容器に投入し、15分間攪拌した。別容器に

「SE-10N」(注2)	1部
脱イオン水	30部
スチレン	22部
n-ブチルアクリレート	22部
1、6-ヘキサンジオールジアクリレート	2部
「KBM-503」(注3)	4部

を配合し、これを攪拌してモノマー乳化物(1)をつくり、これを2時間かけて反応容器に滴下した。また、モノマー乳化物(1)の滴下開始と同時に「VA-086」(注1)0.55部、脱イオン水29.45部からなる開始剤水溶液を後述の反応も含む全工程が終了するまで6.5時間かけて反応容器に滴下した。モノマー乳化物(1)の滴下終了後、30分経過した後に

「SE-10N」(注2)	1部
脱イオン水	30部
スチレン	16部
n-ブチルアクリレート	16部
1、6-ヘキサンジオールジアクリレート	2部
「KBM-503」(注3)	14部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	2部

からなるモノマー乳化物(2)を2時間かけて滴下し、その後1時間熟成し、乳白色の乳化重合体(B1)を得た。得られた乳化重合体(B1)の固形分は20%、平均粒子径は120nmであった。

#### 【0043】

注1)「VA-086」：和光純薬工業社製、商品名、非イオン系水溶性重合開始剤、2、2' -アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]

注2)「SE-10N」：旭電化社製、商品名、硫酸アンモニウム系の反応性乳

化剤

注3) 「KBM-503」：信越化学工業社製、商品名、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン。

【0044】

製造例3～5

製造例2において、モノマー乳化物(1)、及びモノマー乳化物(2)を後記表1に示す以外は、製造例2と同様にして乳化重合体(B2)～(B5)を得た。

【0045】

【表1】

乳化重合体名		B1	B2	B3	B4	B5
モ ノ マ ー 乳 化 物 1	SE-10N	1	1	1	1	1
	脱イオン水	30	30	30	30	30
	スチレン	22	22	20	30	22
	n-ブチルアクリレート	22	22	20	16	20
	1,6ヘキサンシオールシアクリレート	2	4	10	2	8
	KBM-503	4	2	—	2	—
モ ノ マ ー 乳 化 物 2	SE-10N	1	1	1	1	1
	脱イオン水	30	30	30	30	30
	スチレン	16	12	12	10	20
	n-ブチルアクリレート	16	12	12	20	22
	1,6ヘキサンシオールシアクリレート	2	2	2	—	4
	KBM-503	14	22	22	16	—
固形分／%		20	20	20	20	20
粒子径／nm		120	110	102	128	123

【0046】

## 製造例 6

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器、及び滴下装置を備えた容量1リットルの反応容器に脱イオン水298部を仕込み、90℃まで昇温した。その後、「VA-086」(注1) 0.15部、脱イオン水9.85部からなる開始剤

水溶液を反応容器に投入し、15分間攪拌した。別容器に

「SE-10N」(注2)	2部
脱イオン水	60部
スチレン	37部
n-ブチルアクリレート	40部
1、6-ヘキサンジオールジアクリレート	4部
「KBM-503」(注3)	15部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	4部

を配合し、これを攪拌して得たモノマー乳化物(1)を4時間かけて反応容器に滴下した。また、モノマー乳化物(1)の滴下開始と同時に「VA-086」(注1)0.55部、脱イオン水29.45部からなる開始剤水溶液を5時間かけて反応容器に滴下した。モノマー乳化物(1)を滴下終了後は、さらに1時間熟成し、乳白色の乳化重合体(B6)を得た。得られた乳化重合体(B6)の固形分は20%、平均粒子径は127nmであった。

#### 【0047】

##### 製造例7

上記製造例6において、モノマー乳化物(1)組成を

「SE-10N」(注2)	2部
脱イオン水	60部
スチレン	38部
n-ブチルアクリレート	40部
1、6-ヘキサンジオールジアクリレート	10部
「KBM-503」(注1)	8部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	4部

とする以外は製造例6と同様にして乳化重合体(B7)を得た。得られた乳化重合体(B7)の固形分は20%、平均粒子径は132nmであった。

#### 【0048】

##### 実施例1

アクリル樹脂溶液(A1)77部、「ニカラックMX-430」(注4)40部

、アクリル樹脂（A1）のカルボキシル基に対して0.4当量のトリエチルアミンを配合し、混合分散し、攪拌しながら脱イオン水を樹脂固形分が10重量%になるように徐々に滴下して水分散した。そこに、製造例2で得た乳化重合体（B1）を75部加え、さらにトリエチルアミン、脱イオン水にてpHを8.2、樹脂固形分が10%となるように調整し、塗料組成物（T1）を得た。

## 【0049】

注4)「ニカラックMX-430」：三和ケミカル社製、商品名、メラミン核1個当たり、メチル基約3個、ブチル基約3個で1核体の量は約57%のメラミン樹脂、固形分100%

## 実施例2～6、及び比較例1～3

実施例1において、配合組成を後記表2に示す以外は実施例1と同様にして各塗料組成物（T2）～（T9）を得た。尚、表2の組成は固形分表示である。

## 【0050】

上記実施例1～6、及び比較例1～3で得た各塗料組成物について、下記試験方法に基いて各種試験を行った。その試験結果を表2に示す。

## 【0051】

試験塗板の作成

アルミニウム材（膜厚10ミクロンの陽極酸化アルミニウム材）を各塗料組成物を電着浴とし、該電着浴中で電着塗装を行い、水洗後、170℃で30分間焼き付けて試験塗板とした。乾燥膜厚は10ミクロンであった。

## 【0052】

光沢：変角光沢計UGV-50（スガ試験材株式会社製、商標名）を使用して測定し、下記評価基準にて評価した。

10以下：◎、11～25：○、25～50：△、50以上：×

外観：各試験塗板を目視にて評価した。

良好：異常なし

不良：ツヤムラ、ハジキ、ブツ、ヘコミが発生

密着性：JIS H8602 4.7に準じて試験塗板面に片刃かみそりの刃を用いて1mmの間隔で100個の碁盤目を作り、この上にセロテープを密着させ

瞬時に剥がしたときの残存個数により下記評価基準にて評価した。

良好：残存個数が100個

不良：残存個数が1～99個

鉛筆硬度：J I S H 8 6 0 2 4. 8に準じて、試験塗板面に対し約45°の角度に鉛筆の芯を当て、芯が折れない程度に強く試験塗板面に押し付けながら前方に均一な速さで約10mm動かした。この操作を試験場所を変えて5回繰り返し、4回以上塗膜が破れなかった場合の鉛筆の硬度記号を鉛筆硬度とした。

### 【0053】

【表2】

			実施例						比較例		
			1 T 1	2 T 2	3 T 3	4 T 4	5 T 5	6 T 6	1 T 7	2 T 8	3 T 9
			Aクリル樹脂 A 1	45	50	45	45	45	45	45	45
組成	乳化重合体量	種類	B 1	B 1	B 1	B 2	B 3	B 4	B 6	B 7	B 5
	ニカラックMX430		15	10	15	15	15	15	15	15	15
	架橋剤BL-3175 <sup>注5)</sup>	MX430	40	40	27	40	40	40	40	40	40
試験結果	60°光沢	評価	○	○	○	◎	◎	○	△	△	×
		測定値	14.5	19.8	18.7	8.2	7.1	17.7	32.5	48.2	62.3
	外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	密着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	鉛筆硬度	4H	4H	3H	4H						

### 【0054】

注5)「デスマジュールBL-3175」：住友バイエル社製、商品名、ヘキサメチレンジイソシアネートのオキシムブロック化物、固体分100%

【書類名】要約書

【要約】

【目的】

貯蔵安定性が良好であり、低光沢であっても密着性、硬度等に優れた塗膜を形成することが可能なアニオン型艶消し電着塗料用組成物を提供する。

【解決手段】

水溶性、もしくは水分散型のアクリル樹脂（I）、水及び乳化剤の存在下で、重合性不飽和单量体を用いて多段階で乳化重合して製造される乳化重合体であつて、該重合性不飽和单量体としてアルコキシシリル基含有不飽和单量体が多段で使用される全单量体重量に対して10～40重量%の割合で含むアルコキシシリル基含有乳化重合体（II）、及び架橋剤（III）を配合してなる塗料組成物であつて、該アクリル樹脂（I）、アルコキシシリル基含有乳化重合体（II）、及び架橋剤（III）の配合割合がこれらの樹脂固形分の合計に対して（I）が20～60重量%、（II）が5～40重量%、（III）が20～60重量%であることを特徴とするアニオン型艶消し電着塗料組成物。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-309977
受付番号	50001310681
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年10月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年10月11日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000001409]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

氏 名 関西ペイント株式会社